

008412455 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1990-299456/199040

XRAM Acc No: C90-129327

XRPX Acc No: N90-230323

Multilayered organic electroluminescent device - has metal electrodes and several organic layers where conductivity electrons are injected and recombined

Patent Assignee: TOSHIBA KK (TOKE )

Inventor: EGUSA S; GEMMA N

Number of Countries: 005 Number of Patents: 008

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 390551   | A    | 19901003 | EP 90303351 | A    | 19900329 | 199040 B |
| JP 2261889  | A    | 19901024 | JP 8983568  | A    | 19890331 | 199049   |
| JP 3115486  | A    | 19910516 | JP 89254960 | A    | 19890929 | 199126   |
| JP 3230583  | A    | 19911014 | JP 9025100  | A    | 19900206 | 199147   |
| JP 3230584  | A    | 19911014 | JP 9025101  | A    | 19900206 | 199147   |
| US 5294810  | A    | 19940315 | US 90501251 | A    | 19900329 | 199411   |
|             |      |          | US 92921379 | A    | 19920730 |          |
| EP 390551   | B1   | 19960710 | EP 90303351 | A    | 19900329 | 199632   |
| DE 69027697 | E    | 19960814 | DE 627697   | A    | 19900329 | 199638   |
|             |      |          | EP 90303351 | A    | 19900329 |          |

Priority Applications (No Type Date): JP 9025101 A 19900206; JP 8983568 A 19890331; JP 89254960 A 19890929; JP 9025100 A 19900206

Cited Patents: 4. Jnl. Ref; A3... 9128; EP 120673; NoSR. Pub

Patent Details:

| Patent No  | Kind | Lan | Pg | Main IPC    | Filing Notes                    |
|------------|------|-----|----|-------------|---------------------------------|
| US 5294810 | A    |     | 39 | H01L-029/28 | Cont of application US 90501251 |
| EP 390551  | B1 E | 53  |    | H05B-033/12 |                                 |

Designated States (Regional): DE FR GB

DE 69027697 E H05B-033/12 Based on patent EP 390551

Abstract (Basic): EP 390551 A

Electroluminescent device has a body with organic films (4, 5, 6) having light emitting layer sandwiched between two electrodes (2, 3). The work function of the metal electrode, conduction and valance-bands and Fermi levels of each organic film are chosen so that electrons and holes are easily injected into the organic layers.

When the device is biased above predetermined threshold, electrons and holes accumulated at the junction between the organic layers recombine causing light to be emitted.

ADVANTAGE - Increased luminous efficiency and working life. (49pp Dwg. No. 1/35)

Title Terms: MULTILAYER; ORGANIC; ELECTROLUMINESCENT; DEVICE; METAL; ELECTRODE; ORGANIC; LAYER; CONDUCTING; ELECTRON; INJECTION; RECOMBINATION  
Derwent Class: A85; L03; U12; U14

International Patent Class (Main): H01L-029/28; H05B-033/12  
International Patent Class (Additional): H01L-033/00; H01L-051/20;  
H05B-029/28; H05B-033/14  
File Segment: CPI; EPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03567683 \*\*Image available\*\*

ORGANIC-FILM LIGHT EMITTING ELEMENT

PUB. NO.: 03-230583 [JP 3230583 A]

PUBLISHED: October 14, 1991 (19911014)

INVENTOR(s): EKUSA TAKASHI

MOTOMA NOBUHIRO

APPLICANT(s): TOSHIBA CORP [000307] (A Japanese Company or Corporation), JP  
(Japan)

APPL. NO.: 02-025100 [JP 9025100]

FILED: February 06, 1990 (19900206)

INTL CLASS: [5] H01L-033/00; H01L-029/28; H05B-033/22

JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 14.2 (ORGANIC  
CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds); 43.4  
(ELECTRIC POWER -- Applications)

JAPIO KEYWORD: R097 (ELECTRONIC MATERIALS -- Metal Oxide Semiconductors,  
MOS); R116 (ELECTRONIC MATERIALS -- Light Emitting Diodes,  
LED)

JOURNAL: Section: E, Section No. 1152, Vol. 16, No. 8, Pg. 145,  
January 10, 1992 (19920110)

ABSTRACT

PURPOSE: To make the light emitting efficiency of the title element higher  
by using a plurality of organic films and utilizing a carrier enclosing  
effect obtained by a band-gap difference.

CONSTITUTION: This organic-film light emitting element is constituted of  
the first electrode (M(sub 1)) 6, first organic film (O(sub 1)) 5, third  
organic film (O(sub 3)) 4, second organic film (O(sub 2)) 3, and second  
electrode (M(sub 2)) 2 in the order from the top. The second electrode 2 is  
a transparent electrode of ITO, etc., formed on, for example, a glass  
substrate 1 and light is taken out from the substrate 1 side. The light  
emitting layer between the organic films 5 and 3 is constituted of a single  
or a plurality of organic films 4 having a narrow band gap and, when a bias  
voltage is applied across the electrodes 6 and 2, electrons and holes  
injected into the first and second organic films from the first and second  
electrodes, respectively, are enclosed in the light emitting layer.  
Therefore, light emission efficiently takes place in the light emitting  
layer due to the recombination of the carriers.

?

⑥ 公開特許公報(A) 平3-230583

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 L 33/00  
29/28  
H 05 B 33/22

識別記号

A

庁内整理番号

8834-5F  
6412-5F  
8112-3K

④ 公開 平成3年(1991)10月14日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全12頁)

④ 発明の名称 有機膜発光素子

② 特 願 平2-25100

② 出 願 平2(1990)2月6日

④ 発 明 者 江 草 俊 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合  
研究所内

④ 発 明 者 源 間 信 弘 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合  
研究所内

④ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

④ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

有機膜発光素子

2. 特許請求の範囲

(1) 前記向する第1、第2の電極の間に複数層の有機膜が挟まれた構造を有する有機発光素子において、前記複数の有機膜は、前記第1の電極に接して設けられた第1の有機膜と、前記第2の電極に接して設けられた第2の有機膜と、これら第1の有機膜と第2の有機膜に挟まれて発光層となる第1、第2の有機膜よりバンドギャップの小さい第3の有機膜とを有することを特徴とする有機膜発光素子。

(2) 前記第1、第2の電極の仕事関数をそれぞれ  $E_{w1}$ 、 $E_{w2}$  とし、

前記第1の有機膜の伝導帯の下端、フェルミレベルおよび価電子帯の上端の真空準位からのエネルギー差をそれぞれ  $E_{c1}$ 、 $E_1$  および  $E_{v1}$  とし、

前記第2の有機膜の伝導帯の下端、フェルミレベルおよび価電子帯の上端の真空準位からのエネ

ルギー差をそれぞれ  $E_{c2}$ 、 $E_2$  および  $E_{v2}$  とし、  
前記第3の有機膜の伝導帯の下端および価電子帯の上端の真空準位からのエネルギー差をそれぞれ  $E_{c3}$  および  $E_{v3}$  としたとき、

$$E_{w1} < E_1$$

$$E_2 < E_{w2}$$

$$E_{c1} > E_{c2}$$

$$E_{v1} > E_{v2}$$

を満たし、かつ

$$E_{c3} > E_{c2}$$

$$E_{v1} > E_{v3}$$

を満たすように材料が選択されていることを特徴とする請求項1記載の有機膜発光素子。

(3) 前記第3の有機膜のフェルミレベルの真空準位からのエネルギー差を  $E_3$  としたとき、

$$E_{w1} < E_3 < E_{w2}$$

を満たし、かつ

$$E_{c1} \leq E_{c3}$$

$$E_{v3} \leq E_{v2}$$

を満たすことを特徴とする請求項2記載の有機膜

発光素子。

(4) 前記第3の有機膜のフェルミレベルの真空準位からのエネルギー差を $E_3$ としたとき、

$$E_3 < E_{u2}$$

を満たし、かつ

$$E_{c1} > E_{c3}$$

$$E_{v3} \leq E_{v2}$$

を満たすことを特徴とする請求項2記載の有機膜発光素子。

(5) 前記第3の有機膜のフェルミレベルの真空準位からのエネルギー差を $E_3$ としたとき、

$$E_{u1} < E_3$$

を満たし、かつ

$$E_{c1} \leq E_{c3}$$

$$E_{v3} > E_{v2}$$

を満たすことを特徴とする請求項2記載の有機膜発光素子。

(6) 相対向する第1、第2の電極の間に複数層の有機膜が挟まれた構造を有する有機発光素子において、前記複数層の有機膜は、前記第1の電極に

とき、

$$E_{u1} < E_3$$

$$E_3 < E_{u2}$$

を満たし、かつ

$$E_{c1} \sim E_{c3} > E_{c4} > E_{c2}$$

$$E_{v2} \sim E_{v4} < E_{v3} < E_{v1}$$

を満たすように材料が選択されていることを特徴とする請求項6記載の有機膜発光素子。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【発明の目的】

##### (産業上の利用分野)

本発明は、有機膜を用いた発光素子に係り、特に複数層の有機膜の組合わせにより高効率の発光を可能とした有機膜発光素子に関する。

##### (従来の技術)

近年、表示素子や照明素子等として用いられる有機膜発光素子の研究開発が盛んに行われている。例えば、九州大学の斎藤省吾は、1986年に金属電極/芳香族色素/ポリチオフェン/透明電極を用いた有機2層構造素子を報告している

接して設けられた第1の有機膜と、前記第2の電極に接して設けられた第2の有機膜と、これら第1の有機膜と第2の有機膜に挟まれて発光層となる第1、第2の有機膜よりバンドギャップの小さい第3および第4の有機膜の積層体を有することを特徴とする有機膜発光素子。

(7) 前記第1、第2の電極の仕事関数をそれぞれ $E_{u1}$ 、 $E_{u2}$ とし、

前記第1の有機膜の伝導帯の下端および価電子帯の上端の真空準位からのエネルギー差をそれぞれ $E_{c1}$ および $E_{v1}$ とし、

前記第2の有機膜の伝導帯の下端および価電子帯の上端の真空準位からのエネルギー差をそれぞれ $E_{c2}$ および $E_{v2}$ とし、

前記第3の有機膜の伝導帯の下端、フェルミレベルおよび価電子帯の上端の真空準位からのエネルギー差をそれぞれ $E_{c3}$ 、 $E_3$ および $E_{v3}$ とし、

前記第4の有機膜の伝導帯の下端、フェルミレベルおよび価電子帯の上端の真空準位からのエネルギー差をそれぞれ $E_{c4}$ 、 $E_4$ および $E_{v4}$ とした

(J. J. Appl. Phys. 25, L773, 1988)。ここでは、有機膜の膜厚が $1 \mu m$ 以上あり、印加電圧も100Vと大きい。これに対して、コダック社のC. W. Tang等は、Mg・Ag/AIq3/ジアミン/ITOという有機2層構造で、有機膜の膜厚を1000Å以下にすることによって、印加電圧10V以下で駆動して実用上十分な輝度を示す素子が得られたことを報告している(APL, 51, 913, 1987)。これらの発光素子は、電子注入性的な色素と正孔注入性的な色素とを組合わせて有機2層構造とすることを基本とし、有機膜をできるだけ薄くすること、電子注入側の金属電極に仕事関数の小さいものを選ぶこと、真空蒸着法或いは昇華法によって有機膜を形成する際に電気的欠陥が発生しないような材料を選択すること、等を主要な特徴としている。九州大学の斎藤省吾は更に1988年には、電子注入層/発光層/正孔注入層という有機3層構造素子を提案し、発光層に高いフォトルミネセンスを示す色素を選ぶことによって高輝度発光が得られることを示した

(J. J. Appl. Phys., 27, L269, 1988)。

その他これまでに、各種の有機膜の組合わせによる発光素子構造、単層の有機膜であっても、発光剤と正孔注入剤を混合することによってある程度の発光が認められること、発光体である Alq<sub>3</sub> の特性劣化に関する研究等が次々に報告されており、また同様の特許出願が多くなされている。

(発明が解決しようとする課題)

有機膜発光素子は、発光輝度についてはほぼ実用段階までできているが、発光効率や素子寿命、素子作成プロセス等はまだまだ技術的に未解決の問題が多い。発光効率は現状では良くて1%、通常0.1%程度である。発光効率が低いことは発光に寄与しない電流が電極間に流れることを意味し、この電流はジュール熱を発生するから素子寿命を低下させる大きな原因となっている。したがって有機膜発光素子を実用化するためには、発光効率を少なくとも数%から10%以上まで高めることが望まれる。

発光効率を高めるためには、素子構造の最適化

の素子構造を提案する。

すなわち本発明に係る発光素子は、第1および第2の電極間に複数の有機膜の積層体を挟んだ構造を基本とする。

本発明の第1の発光素子は、このような基本構造において、第1の電極に接する第1の有機膜と、第2の電極に接する第2の有機膜の間に発光層としての第3の有機膜が設けられ、第3の有機膜のバンドギャップが第1および第2の有機膜のそれより小さく設定されている。

具体的には、第1、第2の電極の仕事関数をそれぞれ  $E_{w1}$ 、 $E_{w2}$  とし、第1の有機膜の伝導帯下端の真空準位からのエネルギー差（以下これを単に伝導帯レベルと呼ぶ）、フェルミレベルの真空準位からのエネルギー差（以下これを単にフェルミレベルと呼ぶ）および価電子帯の上端の真空準位からのエネルギー差（以下これを単に価電子帯レベルと呼ぶ）をそれぞれ  $E_{c1}$ 、 $E_i$  および  $E_{v1}$  とし、第2の有機膜の伝導帯レベル、フェルミレベルおよび価電子帯レベルをそれぞれ  $E_{c2}$ 、 $E_i$

と、用いる材料の電気的性質の最適化が必要である。これまでのところ、有機材料の性質に関しては、電子（正孔）輸送性、電子（正孔）注入性、発光性といった定性的な定義しかなされておらず、これでは素子条件が十分規定されているとはいえない。

本発明は、複数の有機膜の積層構造と金属電極の組合わせにおいて、それらの各材料の電気的性質を厳密に定義した上で、高効率の発光を可能とした有機膜発光素子を提供することを目的とする。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

有機膜は一種の半導体とみなせるので、有機膜を積層した素子においては各層の接合面における電気的特性が素子特性を支配する。すなわち金属電極の仕事関数と、有機膜の伝導帯レベル、フェルミレベルおよび価電子帯レベルを考えたときに、各接合面でそれぞれのエネルギーレベルがどのような関係にあるかが重要になる。本発明はこの様な観点から、半導体モデルを用いて高効率発光

および  $E_{v2}$  とし、第3の有機膜の伝導帯レベル、フェルミレベルおよび価電子帯レベルをそれぞれ  $E_{c3}$ 、 $E_i$  および  $E_{v3}$  としたとき、

$$E_{w1} < E_i \quad \text{--- (1)}$$

$$E_i < E_{w2} \quad \text{--- (2)}$$

$$E_{c1} > E_{c2} \quad \text{--- (3)}$$

$$E_{v1} > E_{v2} \quad \text{--- (4)}$$

を満たし、かつ

$$E_{c3} > E_{c2} \quad \text{--- (5)}$$

$$E_{v1} > E_{v3} \quad \text{--- (6)}$$

を満たすように材料が選択されていることを特徴とする。(1)式および(2)式の関係は、具体的には、 $E_{w1} - E_{c1}$  および  $E_{v2} - E_{w2}$  がそれぞれ 1 eV 以下、好ましくは 0.5 ~ 0.3 eV 以下となるようにする。

また本発明の第2の発光素子は、第1の発光素子の第3の有機膜の部分が更に複数層の有機膜により構成される。すなわち、第1の電極に接する第1の有機膜と第2の電極に接する第2の有機膜の間に、発光層として少なくとも第3および第4

の有機膜の二層の積層体が設けられ、これら第3および第4の有機膜のバンドギャップが第1および第2の有機膜のそれより小さく設定されていることを特徴とする。

具体的には、第4の有機膜の伝導帯レベル、フェルミレベルおよび価電子帯レベルをそれぞれ  $E_{c4}$ 、 $E_f$  および  $E_{v4}$  としたとき、

$$E_{m1} < E_f \quad \dots (7)$$

$$E_f < E_{m2} \quad \dots (8)$$

を満たし、かつ

$$E_{c1} \sim E_{c3} > E_{c4} > E_{c2} \quad \dots (9)$$

$$E_{v2} \sim E_{v4} < E_{v3} < E_{v1} \quad \dots (10)$$

を満たすように材料が選択されていることを特徴とする。

#### (作用)

本発明による有機膜発光素子においては、第1、第2の有機膜の間の発光層がバンドギャップの狭い単層または複数層の有機膜により構成されている。したがって第1、第2の電極間にバイアス電圧を印加すると、第1、第2の電極からそれ

ぞれ第1、第2の有機膜に注入された電子、正孔は、発光層内に閉じ込められる。この結果、発光層内でキャリアの再結合による発光が効率よく行われる。すなわちキャリア閉込めの効果によって発光再結合に寄与しない電流がなくなるために発光効率が高くなり、また素子寿命が長くなる。

具体的に第1の発光素子において上述した条件式を満たす材料を選択すれば、第1の電極と第1の有機膜の間は第1の電極から第1の有機膜に電子が注入され易い接合であり(条件式(1))、第2の電極と第2の有機膜の間は第2の電極から第2の有機膜に正孔が注入される易い接合である(条件式(2))。したがって第1、第2の電極間に第2の電極側が正となるバイアス電圧を印加すると、第1の電極から第1の有機膜に電子が注入され、第2の電極から第2の有機膜に正孔が注入される。そして条件式(3)によって第2の有機膜は第1の有機膜からの電子に対してブロックとなり、条件式(4)によって第1の有機膜は第2の有機膜の正孔に対してブロックとなり、条件式(5)(6)によ

って第3の有機膜に電子、正孔が閉じ込められる。これにより、高効率の発光が可能となる。

また第2の発光素子においては、条件式(9)(10)によって発光層である第3、第4の有機膜内にキャリア閉じ込めの条件が満たされる。そして第3の有機膜と第4の有機膜の間には、条件式(9)によって第3の有機膜から第4の有機膜への電子の流れに障壁が形成され、条件式(10)によって第3の有機膜から第3の有機膜への正孔の流れに障壁が形成される。そしてバイアス電圧がある値を超えると第3の有機膜の電子は第4の有機膜にトンネル注入された第4の有機膜内で再結合し、第3の有機膜の正孔は第3の有機膜にトンネル注入されて第3の有機膜内で再結合する。これらの再結合過程で、それぞれ第3および第4の有機膜の材料で決まる波長で発光を生じる。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

第1図は一実施例の発光素子断面構造を示す。

この素子は、上から見て第1の電極( $M_1$ )6、第1の有機膜( $O_1$ )5、第3の有機膜4、第2の有機膜( $O_2$ )4および第2の電極( $M_2$ )2により構成されている。第2の電極2はこの実施例ではガラス基板1に形成されたITO等の透明電極であって、光は基板1側から取出される。この素子の製造プロセスは、後に具体的に説明するが、基板上に真空蒸着法、真空昇華法等によって順次膜を積層形成する。

第2図は、この発光素子を構成する各層がそれぞれ独立した状態でのバンド図を示す。第1の有機膜( $O_1$ )5の伝導帯レベルを  $E_{c1}$ 、フェルミレベルを  $E_f$ 、価電子帯レベルを  $E_{v1}$  とし、第2の有機膜( $O_2$ )3の伝導帯レベルを  $E_{c2}$ 、フェルミレベルを  $E_f$ 、価電子帯レベルを  $E_{v2}$  とし、第3の有機膜( $O_3$ )4の伝導帯レベルを  $E_{c3}$ 、フェルミレベルを  $E_f$ 、価電子帯レベルを  $E_{v3}$  としたとき、図示のように、 $E_{c3} > E_{c1} > E_{c2}$ 、 $E_{v1} > E_{v2} > E_{v3}$  なる材料が選ばれている。また第1の電極5は、仕事関数  $E_{m1}$  が、 $E_{m1} < E_f$  で

あり、第1の有機膜5に対して電子を注入しやすい関係に選ばれている。第2の電極2は、仕事関数 $E_{w2}$ が、 $E_{w2} > E_2$ であり、第2の有機膜3に対して正孔を注入しやすい関係に選ばれている。

第3図を用いてこの実施例の素子の動作を説明する。第3図(a)は、この実施例の発光素子の熱平衡状態でのバンド図である。熱平衡状態では系のフェルミレベルが一致する。したがって第2図に示す電極の仕事関数および有機膜の各エネルギーレベルの大小関係から、第3図(a)に示すように、第1の電極6と第1の有機膜5の間は第1の電極6から電子が注入しやすい接合が形成される。第2の電極2と第2の有機膜3の間は第2の電極2から正孔が注入しやすい接合が形成される。そして第1の有機膜5と第2の有機膜3の間には、これらよりバンドギャップの小さい第3の有機膜4が挟まれた構成となる。

第3図(b)は、この実施例の発光素子に、第1の電極6に対して第2の電極2に正のあるバイアス電圧 $V$ を印加したときの素子のバンド図である。

の素子の変位電流を測定する。いま素子の容量を $C$ とすれば、変位電流は、

$$I = C \cdot dV / dt$$

で表される。第11図の素子で有機膜14がない場合を考えると、素子は通常知られたMOS素子となり、その容量はシリコン酸化膜13によって決まる。これに対して有機膜14がある場合には、有機膜14のフェルミレベルと金属電極15の仕事関数の大小関係によって次のような変位電流が観測される。

(a) 金属電極15の仕事関数と有機膜14のフェルミレベルが略等しい場合

この場合、金属電極15と有機膜14の接合は電子、正孔いずれに対しても高い障壁を持つ接合となる。したがって有機膜14は絶縁体とみなせるため、素子容量はシリコン酸化膜と有機膜の直列容量となり、MOS素子のそれより小さい一定値を示す。これにより、第12図のような三角波電圧を素子に印加したときの変位電流は、第13図に示すような一定の小さい値を示す。

第1の電極6からは第1の有機膜5に電子が注入され、第2の電極2からは第2の有機膜3に正孔が注入されて、これらの電子、正孔は、電子、正孔に対して共に電位の井戸となっている第3の有機膜4に閉込められる。この閉込められた電子、正孔が互いに再結合する事によって、発光する。第1および第2の有機膜5、3は第3の有機膜4に比べてバンドギャップが大きいから、第3の有機膜3で発した光は第1、第2の有機膜5、3で再吸収されることなく、外部に取り出される。

なおこの実施例の発光素子におけるような各接合面でのエネルギーレベルの大小関係を設定した材料を選択するに当たっては、そのエネルギーレベルの大小関係を測定する方法が必要である。これは、次に説明するような本発明者等が発見した方法を用いればよい。

第11図に示すように、金属電極11/シリコン12/シリコン酸化膜13/有機膜14/金属電極15からなる素子を形成する。この素子に第12図に示すような三角波電圧を印加し、その時

(b) 金属電極15の仕事関数が有機膜14のフェルミレベルより小さい場合

この場合、金属電極15と有機膜14の接合は、金属電極15から有機膜14に対して電子が注入されやすい接合を形成する。したがって第12図の三角波電圧を素子に印加したとき、金属電極15側が負になると金属電極15から有機膜14に電子が注入され、この電子は有機膜14と酸化膜13の界面に蓄積される。この状態では素子容量は酸化膜13で決まる値となり、第14図に示すように変位電流はMOS素子のレベルまで増加する。印加電圧が金属電極15側が正になる極性では、有機膜14内の電子は金属電極15に流れ去り、変位電流は有機膜14が絶縁体であるとした場合の小さい値まで減少する。

(c) 金属電極15の仕事関数が有機膜14のフェルミレベルより大きい場合

この場合、金属電極15と有機膜14の接合は、金属電極15から有機膜14に対して正孔が注入されやすい接合を形成する。したがって第12図



の三角波電圧を素子に印加したとき、金属電極15側が正になると金属電極15から有機膜14に正孔が注入され、この正孔は有機膜14と酸化膜13の界面に蓄積される。この状態では素子電流は酸化膜13で決まる値となり、第15図に示すように変位電流はMOS素子のレベルまで増加する。印加電圧が金属電極15側が負になる極性では、有機膜14内の正孔は金属電極15に流れ去り、変位電流は有機膜14が絶縁体であるとした場合の小さい値まで減少する。

以上は、金属電極と有機膜の関係であるが、次に第11図の素子構造における有機膜14の部分を第1、第2の有機膜の積層構造として同様の変位電流測定を行う。これにより、二つの有機膜の伝導帯レベル、フェルミレベル、価電子帯レベルの関係が明らかになる。

例えば、第11図の素子構造に於いて、有機膜14の金属電極15に接する部分が第1の有機膜14<sub>1</sub>であり、その下が第2の有機膜14<sub>2</sub>であるとする。そして金属電極15から第1の有機膜

14<sub>1</sub>に電子が注入されるとする。これは先の有機膜が単層の素子で調べられている。もし、変位電流が金属電極15側が負の状態でもOS素子レベルまで流れてるとすれば、第1の有機膜14<sub>1</sub>に注入された電子はさらに第2の有機膜14<sub>2</sub>まで注入されている事になる。これにより、第2の有機膜14<sub>2</sub>は伝導帯レベルが第1の有機膜14<sub>1</sub>のそれより低いことが分かる。この様なMOS素子レベルの変位電流が観測されないならば、第2の有機膜14<sub>2</sub>は伝導帯レベルが第1の有機膜14<sub>1</sub>のそれより高いことが分かる。

価電子帯レベルについても、正孔注入を利用した同様の変位電流測定によって大小関係が分かる。

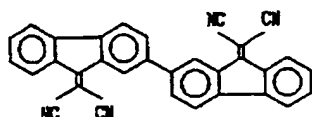
第1図の素子構造を用いた有機多色発光素子のより具体的な実施例を次に説明する。

#### 実施例1

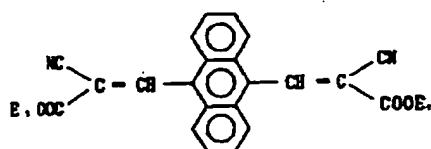
第1図の素子において、

第1の電極6：エルビウム膜

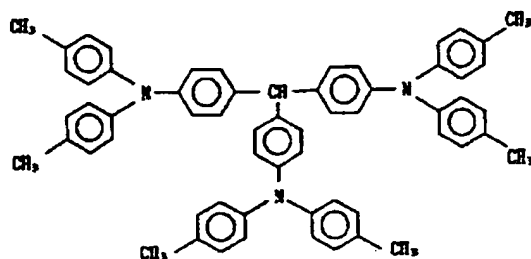
第1の有機膜5：



第2の有機膜3：



第3の有機膜4：



第2の電極2：ITO膜

を用いた。

この材料系が第2図の条件を満たすことは、先に説明した変位電流測定法によって確認されている。素子作成プロセスは次の通りである。ITO膜が形成されたガラス基板上にまず、真空昇華法（真空度 $\sim 10^{-6}$ Torr）により第2の有機膜3を200～1000Å形成し、続いて同様の真空昇華法によって第3の有機膜4、第1の有機膜5を順次200～1000Åずつ形成し、最後に真空蒸着法によってエルビウム膜を200～1000Å形成する。

得られた素子にITO電極が正になるバイアスを印加すると、5Vで10mAの電流が流れ、輝度1000Cd/m<sup>2</sup>の発光が見られた。発光効率は約10%であった。

ちなみに、第1、第2の有機膜を設けず、発光層としての第3の有機膜単層を用いた場合、輝度は低く、20V印加で100mAの電流を流しても、500Cd/m<sup>2</sup>（発光効率0.5%）しか

得られなかった。これから、第1、第2の有機膜で発光層を挟んでキャリア閉込めを行うことが発光効率の向上に寄与していることが理解される。

第1図の素子構造を基本として、異なる材料系を用いた二つの実施例を次に説明する。

第4図はその一つの素子の各層の接合前のバンド図を第2図に対応させて示したものである。第2図と比較して明らかなようにこの実施例では、第2の有機膜3と第3の有機膜4の間で、 $E_{v2} \sim E_{v3}$ なる条件を満たし、第1の有機膜5と第3の有機膜4の間で、 $E_{c1} < E_{c3}$ なる条件を満たす。その他の条件は先の実施例と同様である。

第5図(a)(b)はこの実施例の発光素子の動作説明図である。第5図(a)は熱平衡状態でバンド図であり、図示のようにこの実施例では、第1の有機膜5と第3の有機膜4の間で、第1の有機膜5から第3の有機膜3への電子の流れに対して障壁( $\Delta E_c = E_{c1} - E_{c3}$ )が形成される。この電子に対する障壁は正孔に対する障壁( $\Delta E_v = E_{v1} - E_{v3}$ )に比べると小さい。これにバイアス

第7図(a)(b)はこの実施例の発光素子の動作説明図である。第7図(a)は熱平衡状態でバンド図であり、図示のようにこの実施例では、第2の有機膜3と第3の有機膜4の間で、第2の有機膜3から第3の有機膜3への正孔の流れに対して障壁( $\Delta E_v = E_{v3} - E_{v2}$ )が形成される。この正孔に対する障壁は電子に対する障壁( $\Delta E_c = E_{c3} - E_{c2}$ )に比べると小さい。これにバイアスを印加した状態が第7図(b)である。第1の電極6から第1の有機膜5に注入された電子は、何等ブロックされずに第3の有機膜4まで流れて第2の有機膜3との間の障壁接合に蓄積され、第2の電極2から第2の有機膜3に注入された正孔は、第3の有機膜4との間の障壁接合に蓄積される。こうして第2の有機膜3と第3の有機膜4の間の接合に蓄積されたキャリアは、電気二重層を形成する。そしてバイアス電圧がある値を越えると、第2の有機膜3内の正孔は第3の有機膜4にトンネル注入され、第3の有機膜4内で発光再結合する。

を印加した状態が第5図(b)である。第1の電極6から第1の有機膜5に注入された電子は、第3の有機膜4との間の障壁接合に蓄積され、第2の電極2から第2の有機膜3に注入された正孔は何等ブロックされずに第3の有機膜4まで流れて、第1の有機膜5との間の障壁接合に蓄積される。こうして第1の有機膜5と第3の有機膜4の間の接合に蓄積されたキャリアは、電気二重層を形成する。この電気二重層の厚みは色素の分子間距離( $\sim 10 \text{ \AA}$ )であるから、結果としてここには、 $10^7 \text{ V/cm}$ 程度以上の大きい電界が形成される。この強電界によって、第1の有機膜5内の電子は第3の有機膜4にトンネル注入され第3の有機膜4内で発光再結合する。

第6図は別の素子の接合前の各層のバンド図である。この実施例の場合には、図に示すように、第1の有機膜5と第3の有機膜4の間で、 $E_{c1} \sim E_{c3}$ なる条件に設定され、第2の有機膜3と第3の有機膜4の間で、 $E_{v2} < E_{v3}$ なる条件に設定されている。それ以外は第2図と同様である。

これらの実施例によっても、第3の有機膜には多数のキャリアが閉じ込められる結果、効率の高い発光が得られる。

次に発光層を複数の有機膜の積層構造とした実施例を説明する。

第8図はその様な実施例の素子構造を示す断面図である。第1図と比較して明らかなように、この実施例では、第1の有機膜5と第2の有機膜3により挟まれた発光層領域が第3の有機膜4と第4の有機膜7の積層体となっている。

第9図はこの素子の各構成層の接合前のバンド図である。図に示すようにこの実施例では、

$$E_1 > E_3 > E_4 > E_2$$

$$E_{c3} - E_{v3} < E_{c1} - E_{v1}$$

$$E_{c4} - E_{v4} < E_{c2} - E_{v2}$$

$$E_{c1} - E_{c3} > E_{c4}$$

$$E_{v2} - E_{v4} < E_{v3}$$

なる条件を満たすように材料が組合わされている。

第10図(a)はこの実施例の素子の熱平衡状態でのバンド図である。バンドギャップの大きい第

1. 第2の有機膜5, 3の間にバンドギャップの小さい第3, 第4の有機膜4, 7が挟まれている。そして伝導帯を見ると、第1の有機膜5と第3の有機膜4の間は滑らかであり、第3の有機膜4と第4の有機膜7の間は障壁( $\Delta E_c = E_{c4} - E_{c3}$ )が形成されている。この電子に対する障壁は、第4の有機膜7と第2の有機膜3の間のそれよりは小さい。一方価電子帯を見ると、第2の有機膜5と第4の有機膜7の間は滑らかであり、第3の有機膜4と第4の有機膜7の間に障壁( $\Delta E_v = E_{v3} - E_{v4}$ )が形成されている。この正孔に対する障壁は、第3の有機膜4と第1の有機膜5の間のそれよりは小さい。

第10図(b)はこの実施例の素子に第2の電極2側が正となるバイアス電圧を印加した時のバンド図である。第1の電極6からは第2の有機膜5に電子が注入され、この電子は第3の有機膜4にまで転送されて第4の有機膜7との間の障壁接合に蓄積される。第2の電極2からは第2の有機膜3に正孔が注入され、この正孔は第4の有機膜7

にまで転送されて第3の有機膜4との間の障壁接合に蓄積される。こうしてこの実施例では、第3, 第4の有機膜4, 7の接合部に電気二重層が形成される。そしてバイアス電圧がある一定値を超えると、第3の有機膜4から第4の有機膜7に電子がトンネル注入されて第4の有機膜7内で発光再結合し、また第4の有機膜7から第3の有機膜4に正孔がトンネル注入されて第3の有機膜4内で発光再結合する。

この場合、第3の有機膜4での発光再結合と第4の有機膜7での発光再結合のしきい値が同じであれば、第3の有機膜4での発光と第4の有機膜7での発光の混色となる。しきい値が異なれば、いずれか一方での発光が優先する。例えば第1のしきい値で第3の有機膜4での発光が生じ、さらにバイアスを上げて第2のしきい値で第4の有機膜7での発光がこれに重なる。材料を選べばこの優先順位は逆になる。いずれにしてもこの場合、バイアスにより発光色を制御できる一面素多色表示が可能になる。

この実施例においても、発光層である第3および第4の有機膜の部分にはバンドギャップが広い第1および第2の有機膜により挟まれており、したがってキャリア閉じ込め効果によって、高効率の発光が得られる。

具体的に発光層に二層を用いた実施例を説明する。

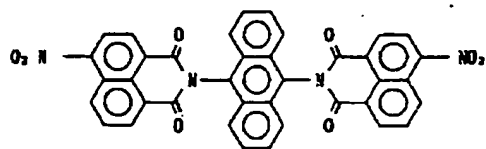
#### 実施例2

第8図の素子において、

第1の電極6：エルビウム膜

第1の有機膜5：テトラニトロビフルオレノニル

第3の有機膜4：



第4の有機膜7：ピコロネニル

第2の有機膜3：実施例1と同じ

第1の電極2：ITO

素子作成プロセスは先の実施例1で説明したのと基本的に同様である。得られた素子にバイアスを印加したところ、5Vの印加電圧で約10mAの電流が流れ、約2000Cd/m<sup>2</sup>の輝度の発光が認められた。発光効率は約20%であった。

#### 〔発明の効果〕

以上述べたように本発明によれば、複数層の有機膜を用い、バンドギャップの違いによるキャリア閉じ込め効果を利用して高い発光効率を得ることを可能とした有機膜発光素子を提供することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の発光素子を示す断面図、

第2図はその各層の接合前の電気的特性を示すバンド図

第3図(a)(b)はその素子動作を説明するためのそれぞれ熱平衡状態とバイアス状態のバンド図、

第4図は他の実施例の発光素子の各層の接合前の電気的特性を示すバンド図、

第5図(a) (b) はその素子動作を説明するためのそれぞれ熱平衡状態とバイアス状態のバンド図、

第6図は他の実施例の発光素子の各層の接合前の電気的特性を示すバンド図、

第7図(a) (b) はその素子動作を説明するためのそれぞれ熱平衡状態とバイアス状態のバンド図、

第8図は更に他の実施例の発光素子を示す断面図、

第9図はその各層の接合前の電気的特性を示すバンド図、

第10図(a) (b) はその素子動作を説明するためのそれぞれ熱平衡状態とバイアス状態のバンド図、

第11図は有機膜の特性を知るための変位電流測定法を説明するための図、

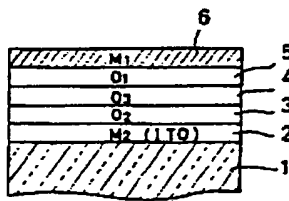
第12図はその印加電圧波形を示す図、

第13図は有機膜がない場合の変位電流-電圧特性を示す図、

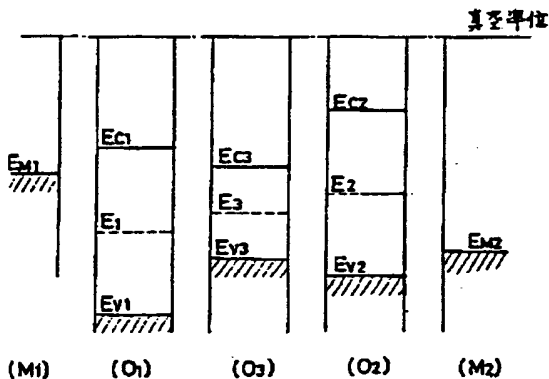
第14図および第15図は有機膜がある場合の変位電流-電圧特性を示す図である。

1-ガラス基板、2-第2の電極、3-第2の有機膜、4-第3の有機膜、7-第4の有機膜、5-第1の有機膜、6-第1の電極。

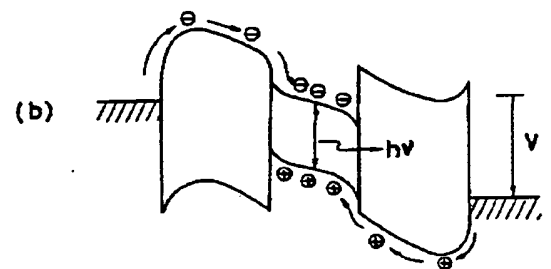
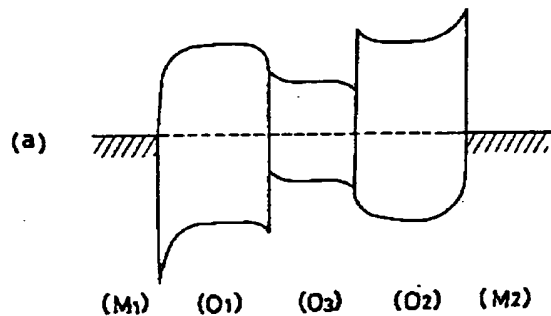
出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



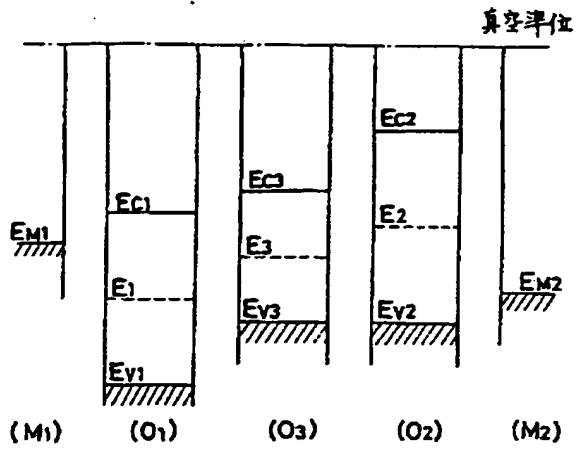
第1図



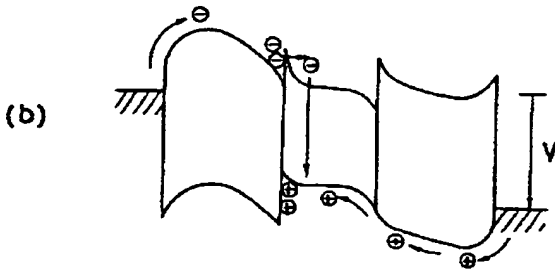
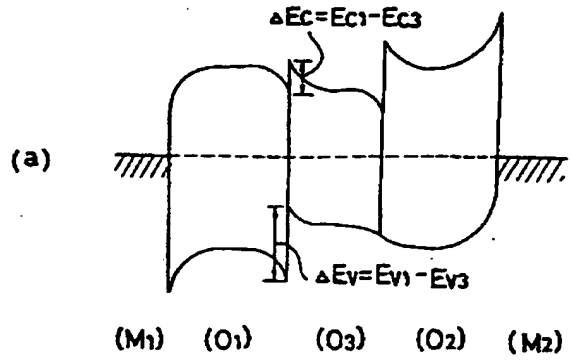
第2図



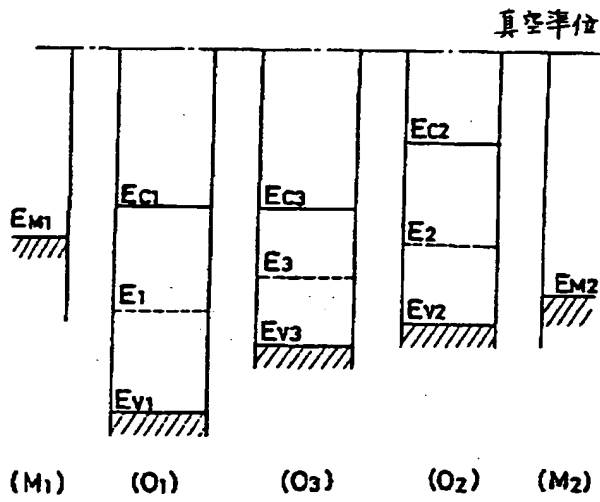
第3図



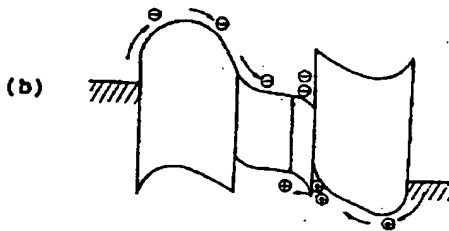
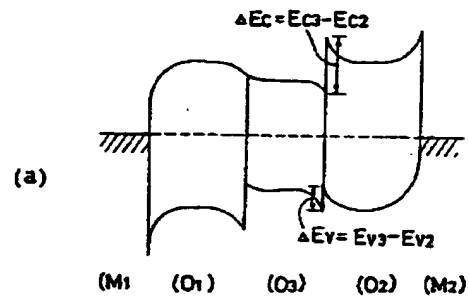
第 4 図



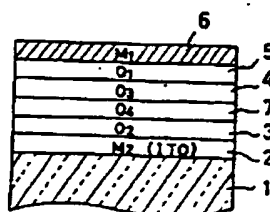
第 5 図



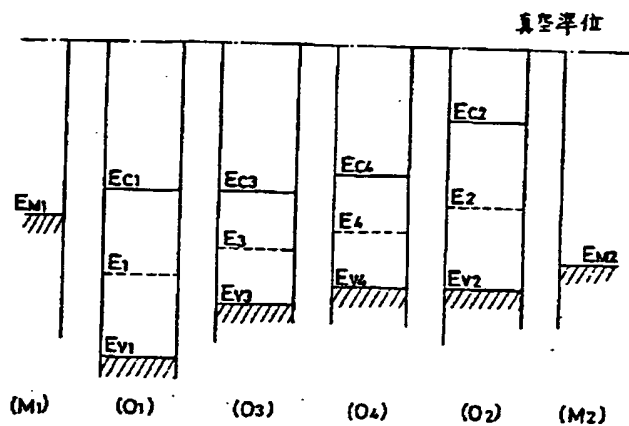
第 6 図



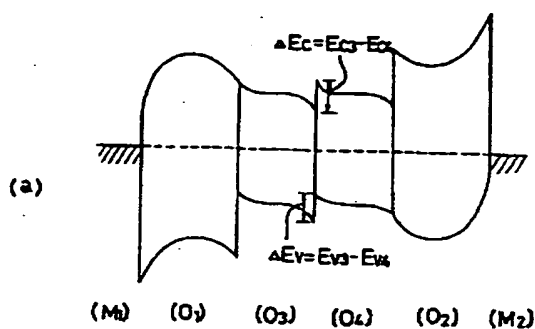
第 7 図



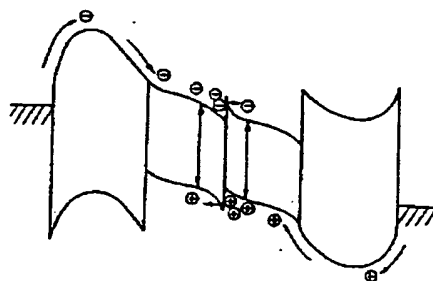
第 8 図



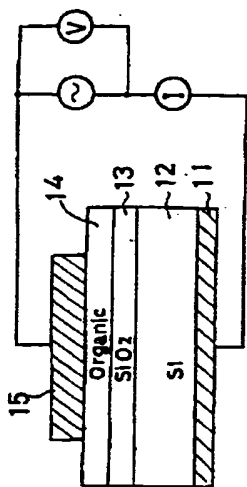
第 9 図



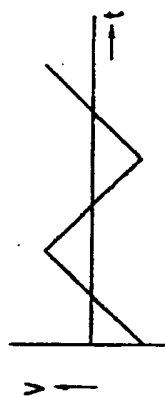
(a)



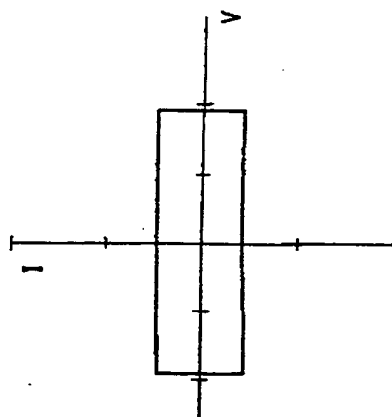
第 10 図



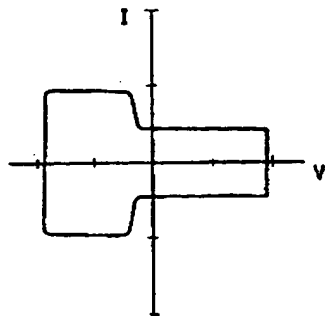
第 11 図



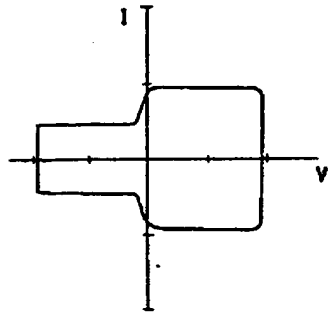
第 12 図



第 13 図



第 14 図



第 15 図

